

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-64246

(P2003-64246A)

(43)公開日 平成15年3月5日(2003.3.5)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 L 67/04	Z B P	C 0 8 L 67/04	Z B P 4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/00	C E Y	C 0 8 J 5/00	C E Y 4 J 0 0 2
	C F D		C F D
C 0 8 L 33/00	Z A B	C 0 8 L 33/00	Z A B

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願2001-259209(P2001-259209)

(22)出願日 平成13年8月29日(2001.8.29)

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 熊澤 貞紀

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1東レ株式会社名古屋事業場内

(72)発明者 大目 裕千

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1東レ株式会社名古屋事業場内

(72)発明者 熊木 治郎

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1東レ株式会社名古屋事業場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリ乳酸含有樹脂組成物およびそれからなる成形品

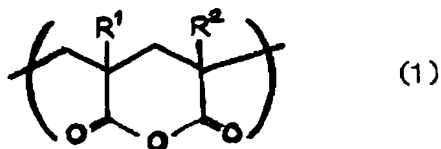
(57)【要約】

【課題】本発明は、耐熱性に優れたポリ乳酸含有樹脂組成物およびそれらからなる成形品を提供せんとするものである。

【解決手段】本発明のポリ乳酸含有樹脂組成物は、

(A)ポリ乳酸、(B)(i)不飽和カルボン酸系単位、(ii)不飽和カルボン酸アルキルエステル系単位、(iii)下記一般式(1)で表されるグルタル酸無水物単位を有するグルタル酸無水物単位含有共重合体または上記(i)から(iii)および他の単量体単位を有するグルタル酸無水物単位含有共重合体からなることを特徴とするものである。

【化1】



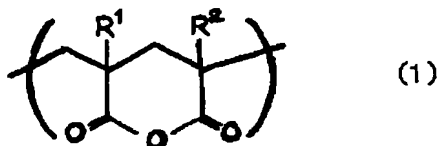
(上記式中、R¹、R²は、同一または相異なる水素原子または炭素数1～5のアルキル基を表す。) また、本発

明の成形品は、かかるポリ乳酸含有樹脂組成物からなることを特徴とするものである。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) ポリ乳酸、(B) (i) 不飽和カルボン酸系単位、(ii) 不飽和カルボン酸アルキルエステル系単位、(iii) 下記一般式 (1) で表されるグルタル酸無水物単位を有するグルタル酸無水物単位含有共重合体または上記 (i) から (iii) および他の単量体単位を有するグルタル酸無水物単位含有共重合体からなることを特徴とするポリ乳酸含有樹脂組成物。

【化 1】



(上記式中、 R^1 、 R^2 は、同一または相異なる水素原子または炭素数 1～5 のアルキル基を表す。)

【請求項 2】 (B) グルタル酸無水物単位含有共重合体のガラス転移温度が 120℃ 以上であることを特徴とする請求項 1 記載のポリ乳酸含有樹脂組成物。

【請求項 3】 (B) グルタル酸無水物単位含有共重合体のガラス転移温度が 150℃ 以上であることを特徴とする請求項 1～2 のいずれかに記載のポリ乳酸含有樹脂組成物。

【請求項 4】 (B) グルタル酸無水物単位含有共重合体 100 重量% 中に含まれるグルタル酸無水物単位量が 5～60 重量% であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載のポリ乳酸含有樹脂組成物。

【請求項 5】 (B) グルタル酸無水物単位含有共重合体 100 重量% 中に含まれるグルタル酸無水物単位量が 30～50 重量% であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載のポリ乳酸含有樹脂組成物。

【請求項 6】 (B) グルタル酸無水物単位含有共重合体 100 重量% 中に含まれる不飽和カルボン酸系単位量が 1 重量% 以下であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載のポリ乳酸含有樹脂組成物。

【請求項 7】 ポリ乳酸含有樹脂組成物が (A) ポリ乳酸と (B) グルタル酸無水物単位含有共重合体との相溶性配合物であることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載のポリ乳酸含有樹脂組成物。

【請求項 8】 (B) グルタル酸無水物単位含有共重合体を構成する不飽和カルボン酸アルキルエステル系単位がメタクリル酸メチル単位であることを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載のポリ乳酸含有樹脂組成物。

【請求項 9】 請求項 1～8 のいずれかに記載のポリ乳酸含有樹脂組成物からなることを特徴とする成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、耐熱性に優れるポリ乳酸含有樹脂組成物およびそれらからなる成形品に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 最近、地球環境保全の見地から、土中、水中に存在する微生物の作用により自然環境下で分解される生分解性ポリマーが注目され、様々な生分解性ポリマーが開発されている。これらのうち溶融成形が可能な生分解性ポリマーとして、例えばポリヒドロキシブチレートやポリカプロラクトン、コハク酸やアジピン酸などの脂肪族ジカルボン酸成分とエチレングリコールやブタンジオールなどのグリコール成分とからなる脂肪族ポリエステル、ポリ乳酸などが知られている。

【0003】 ポリ乳酸は、比較的成本が安く、融点もおおよそ 170℃ と耐熱性を有し、溶融成形可能な生分解性ポリマーとして期待されている。また、最近ではモノマーである乳酸が微生物を利用した発酵法により安価に製造されるようになり、より一層低コストでポリ乳酸を生産できるようになってきたため、生分解性ポリマーとしてだけでなく、汎用ポリマーとしての利用も検討されるようになってきた。

【0004】 しかしながら、ポリ乳酸はガラス転移温度が 60℃ 付近にあり、この温度以上での熱変形や剛性低下が大きいため、汎用ポリマーに比べ耐熱性が劣るという問題点があった。

【0005】 この問題点を解決する方法としては、ポリ乳酸よりもガラス転移温度が高い樹脂を配合することが行われているが、通常は両者が非相溶であるため、その効果は十分ではなく、また透明な成形品が得られないという問題があった。一方、ポリ乳酸と相溶性を有する樹脂を混合する方法としては、例えば、Polymer, 39 (26), 6891 (1998) および Macromol. Chem. Phys., 201, 1295 (2000) などに、ガラス転移温度が約 100℃ であるポリメタクリル酸メチルと混合することで、その樹脂組成物のガラス転移温度が向上することが記載されているが、耐熱性を十分に改善するには至っていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、かかる従来技術の背景に鑑み、耐熱性に優れたポリ乳酸含有樹脂組成物およびそれらからなる成形品を提供せんとするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、かかる課題を解決するために、次のような手段を採用するものである。

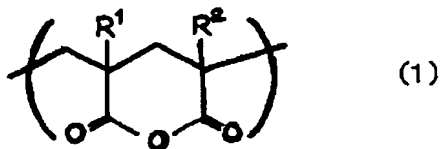
【0008】 すなわち、本発明は、

(1) (A) ポリ乳酸、(B) (i) 不飽和カルボン酸系単位、(ii) 不飽和カルボン酸アルキルエステル系単位、(iii) 下記一般式 (1) で表されるグルタル酸無水物単位を有するグルタル酸無水物単位含有共重合体または上記 (i) から (iii) および他の単量体単位を有するグルタル酸無水物単位含有共重合体からなることを特徴とするポリ

乳酸含有樹脂組成物。

【0009】

【化2】



【0010】（上記式中、 R^1 、 R^2 は、同一または相異なる水素原子または炭素数1～5のアルキル基を表す。）

（2）（B）グルタル酸無水物単位含有共重合体のガラス転移温度が120℃以上であることを特徴とする上記（1）に記載のポリ乳酸含有樹脂組成物。

（3）（B）グルタル酸無水物単位含有共重合体のガラス転移温度が150℃以上であることを特徴とする上記（1）～（2）のいずれかに記載のポリ乳酸含有樹脂組成物。

（4）（B）グルタル酸無水物単位含有共重合体100重量%中に含まれるグルタル酸無水物単位量が5～60重量%であることを特徴とする上記（1）～（3）のいずれかに記載のポリ乳酸含有樹脂組成物。

（5）（B）グルタル酸無水物単位含有共重合体100重量%中に含まれるグルタル酸無水物単位量が30～50重量%であることを特徴とする上記（1）～（4）のいずれかに記載のポリ乳酸含有樹脂組成物。

（6）（B）グルタル酸無水物単位含有共重合体100重量%中に含まれる不飽和カルボン酸系単位量が1重量%以下であることを特徴とする上記（1）～（5）のいずれかに記載のポリ乳酸含有樹脂組成物。

（7）樹脂組成物が（A）ポリ乳酸と（B）グルタル酸無水物単位含有共重合体との相溶性配合物であることを特徴とする上記（1）～（6）のいずれかに記載のポリ乳酸含有樹脂組成物。

（8）（B）グルタル酸無水物単位含有共重合体を構成する不飽和カルボン酸アルキルエステル系単位がメタクリル酸メチルであることを特徴とする上記（1）～

（7）のいずれかに記載のポリ乳酸含有樹脂組成物。

（9）上記（1）から（8）のいずれかに記載のポリ乳酸含有樹脂組成物からなる成形品。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の（A）ポリ乳酸としては、L-乳酸および／またはD-乳酸を主たる構成成分とするポリマーであるが、本発明の目的を損なわない範囲で、乳酸以外の他の共重合成分を含んでいてもよい。

【0012】かかる他の共重合成分単位としては、例えば、多価カルボン酸、多価アルコール、ヒドロキシカルボン酸、ラクトンなどが挙げられ、具体的には、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、フマル

酸、シクロヘキサンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-テトラブチルホスホニウムスルホイソフタル酸などの多価カルボン酸類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘプタンジオール、ヘキサジオール、オクタンジオール、ノナンジオール、デカンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ビスフェノールA、ビスフェノールにエチレンオキシドを付加反応させた芳香族多価アルコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどの多価アルコール類、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカプロン酸、ヒドロキシ安息香酸などのヒドロキシカルボン酸類、グリコリド、ε-カプロラクトングリコリド、ε-カプロラクトン、β-プロピオラクトン、δ-ブチロラクトン、β-またはγ-ブチロラクトン、ピバロラクトン、δ-バレロラクトンなどのラクトン類などを使用することができる。

【0013】ポリ乳酸で高い耐熱性を得るためには、乳酸成分の光学純度が高い方が好ましく、総乳酸成分の内、L体あるいはD体が80モル%以上含まれることが好ましく、さらには90モル%以上含まれることが好ましく、95モル%以上含まれることが特に好ましい。

【0014】ポリ乳酸の製造方法としては、既知の重合方法を用いることができ、乳酸からの直接重合法、ラクチドを介する開環重合法などを採用することができる。

【0015】ポリ乳酸の分子量や分子量分布は、実質的に成形加工が可能であれば、特に限定されるものではないが、重量平均分子量としては、好ましくは1万以上、より好ましくは4万以上、特に好ましくは8万以上であるのがよい。ここでいう重量平均分子量とは、溶媒としてヘキサフルオロイソプロパノールを用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定したポリメタクリル酸メチル（PMMA）換算の重量平均分子量である。

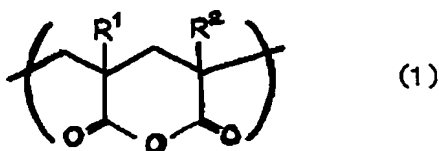
【0016】ポリ乳酸の融点は、特に限定されるものではないが、120℃以上であることが好ましく、さらに150℃以上であることが好ましい。

【0017】本発明に使用される（B）グルタル酸無水物単位含有共重合体としては、(i)不飽和カルボン酸系単位、(ii)不飽和カルボン酸アルキルエステル系単位、(iii)下記一般式（1）で表されるグルタル酸無水物単位を有するグルタル酸無水物単位含有共重合体または上記(i)から(iii)および他の単量体単位を有するグルタル酸無水物単位含有共重合体を使用することができる。

【0018】

5

【化 3】



【0019】（上記式中、 R^1 、 R^2 は、同一または異なる水素原子または炭素数1～5のアルキル基を表す。）

本発明における（B）グルタル酸無水物単位含有共重合体の製造方法としては、特に限定されるものではないが、不飽和カルボン酸系単量体および不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体、必要に応じてその他のビニル系単量体を共重合し原重合体とした後、かかる原重合体を適当な触媒の存在下あるいは非存在下で加熱し脱アルコールおよび脱水による分子内環化反応を行わせることにより製造することができる。

【0020】また、不飽和カルボン酸系単量体および／または不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体から、あらかじめ不飽和グルタル酸無水物を製造し、これを必要に応じて、その他のビニル系単量体とともに重合することで製造することもできる。

【0021】この際に用いられる不飽和カルボン酸系単量体としては、特に限定されるものではなく、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、さらには無水マレイン酸の加水分解物などが使用されるが、特に熱安定性が優れる点でアクリル酸、メタクリル酸が好ましく、より好ましくはメタクリル酸が使用される。これらの単量体は1種または2種以上用いることができる。

【0022】また、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体としては、特に限定されるものではないが、炭素数1～6のアルキル基または置換アルキル基を持つアクリル酸エステルおよび／またはメタクリル酸エステルが好ましく使用される。

【0023】かかる不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体の具体例としては、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸n-プロピル、（メタ）アクリル酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸t-ブチル、（メタ）アクリル酸n-ヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸クロロメチル、（メタ）アクリル酸2-クロロエチル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸2, 3, 4, 5, 6-ペンタヒドロキシヘキシルおよび（メタ）アクリル酸2, 3, 4, 5-テトラヒドロキシペンチルなどが用いられ、特に耐熱性に優れるという点で、メタクリル酸メチルが最も好ましく用いられる。これらの単量体は1種または2種以上を用いることができる。

【0024】本発明に用いられるその他のビニル系単量

6

体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、o-メチルスチレン、p-メチルスチレン、o-エチルスチレン、p-エチルスチレンおよびp-t-ブチルスチレンなどの芳香族ビニル系単量体、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、エタクリロニトリルなどのシアン化ビニル系単量体、イタコン酸グリシジル、アリルグリシジリエーテル、スチレン-p-グリシジリエーテル、p-グリシジルスチレン、無水マレイン酸、マレイン酸モノエチルエステル、イタコン酸、無水イタコン酸、フタル酸、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、ブトキシメチルアクリルアミド、N-プロピルメタクリルアミド、アクリル酸アミノエチル、アクリル酸プロピルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸エチルアミノプロピル、メタクリル酸フェニルアミノエチル、メタクリル酸シクロヘキシルアミノエチル、N-ビニルジエチルアミン、N-アセチルビニルアミン、アリルアミン、メタアリルアミン、N-メチルアリルアミン、p-アミノスチレン、2-イソプロペニル-オキサゾリン、2-ビニル-オキサゾリン、2-アクロイル-オキサゾリンおよび2-スチリル-オキサゾリンなどを挙げることができ、中でも芳香族ビニル系単量体が好ましく用いられ、特にスチレンが好ましく用いられる。これらの単量体は単独ないし2種以上を用いることができる。

【0025】これらの単量体を共重合する方法については、特に限定されるものではなく、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合等の公知の重合方法を用いることができる。

【0026】これらの原重合体製造時に用いられる単量体混合物の好ましい割合は、不飽和カルボン酸系単量体が好ましくは7～60重量%、より好ましくは10～50重量%、最も好ましくは15～40重量%であり、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体は好ましくは30～93重量%、より好ましくは30～90重量%、最も好ましくは30～85重量%であり、共重合可能な他のビニル系単量体は好ましくは0～63重量%である。

【0027】すなわち、不飽和カルボン酸系単量体量が7重量%未満の場合には、原重合体の加熱などにより生成する環化反応物生成量が少なくなり、従って（B）グルタル酸無水物単位含有共重合体の耐熱性向上が十分でなく好ましくない。一方、不飽和カルボン酸系単量体量が60重量%を越える場合には、原重合体の加熱などによる環化反応後に反応性の高い不飽和カルボン酸系単位が多量に残存する傾向があり、その結果、（A）ポリ乳酸と混合した際、ポリ乳酸が分解し、特に滞留安定性が低下するため好ましくない。

【0028】本発明における原重合体の加熱による

(B) グルタル酸無水物単位含有共重合体の製造方法は、特に限定されるものではないが、上記原重合体を、200～300℃に昇温したペントを有する押出機に通して、加熱脱揮することにより、環化反応を行う方法が好ましく用いることができる。さらに(B) グルタル酸無水物単位含有共重合体中の反応性の高い不飽和カルボン酸系単位量を減少させる方法として、2つ以上のペントを有する押出機を用いることが好ましい。

【0029】また、原重合体を押出機に通す際にグルタル酸無水物への環化反応を促進させる触媒として、原重合体100重量部に対し、酸、アルカリ、塩化合物の1種以上を0.01～1重量部添加することが好ましい。これら酸、アルカリ、塩化合物については、特に限定されるものではなく、酸触媒としては、塩酸、硫酸、p-トルエンスルホン酸、リン酸、亜リン酸、フェニルホスホン酸、リン酸メチル等が用いられる。塩基性触媒としては、金属水酸化物、アミン類、イミン類、アルカリ金属誘導体アルコキシド類、水酸化アンモニウム塩等が用いられる。さらに、塩系触媒としては、酢酸金属塩、ステアリン酸金属塩、炭酸金属塩等が用いられ、特に水和物である塩が好ましく用いられる。

【0030】本発明における(B) グルタル酸無水物単位含有共重合体のガラス転移温度は、120℃以上のものが好ましく、130℃以上のものがさらに好ましく、特に150℃以上のものが、ポリ乳酸含有樹脂組成物の耐熱性の点で好ましく使用することができる。

【0031】本発明における(B) グルタル酸無水物単位含有共重合体100重量%中に含まれるグルタル酸無水物単位は、共重合体中に好ましくは5～60重量%、より好ましくは10～55重量%、特に好ましくは15～50重量%、最も好ましくは30～50重量%である。

【0032】かかるグルタル酸無水物単位が5重量%未満の場合、耐熱性向上効果が十分でないため好ましくない。

【0033】また、不飽和カルボン酸系単位は5重量%以下、より好ましくは3重量%以下、最も好ましくは1重量%以下である。不飽和カルボン酸系単位5重量%を越える場合、(A) ポリ乳酸と混合した際、ポリ乳酸が分解し、特に滞留安定性が低下するため好ましくない。

【0034】また、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体は好ましくは30～95重量%、より好ましくは30～90重量%、最も好ましくは30～85重量%、共重合可能な他のビニル系単量体は0～65重量%である。

【0035】本発明における(A) ポリ乳酸と(B) グルタル酸無水物単位含有共重合体との組成比は、(A) 成分/(B) 成分(重量比)で99/1～1/99、好ましくは95/5～5/95である。

【0036】本発明のポリ乳酸含有樹脂組成物は、

(A) ポリ乳酸と(B) グルタル酸無水物単位含有共重合体からなるが、特に相溶性配合物であることが好ましい。ここでいう「相溶性」とは、分子レベルで非晶相内に均一相を形成する重合体の混合物を説明するために用いられる。配合物の一方または両方が結晶相及び非晶相の両方を形成する場合、相溶性とは、非晶相が分子レベルで混合していることを意味する。

【0037】配合物中の相溶性の判断は、いくつかの方法で行うことができる。

10 【0038】相溶性について判断する最も一般的な方法は、ガラス転移温度で判断する方法である。相溶性配合物中では、ガラス転移温度が各々単独のものより変化し、多くの場合、単一のガラス転移温度を示す。(A) ポリ乳酸と(B) グルタル酸無水物単位含有共重合体の配合物でも、この方法を用いることができ、本発明のポリ乳酸含有樹脂組成物では、ポリ乳酸単独のガラス転移温度よりも高い温度を示す。ガラス転移温度の測定方法としては、示差走査型熱量計(DSC)で測定する方法、動的粘弾性試験により測定する方法のいずれも用いることができる。

20 【0039】本発明に対して、本発明の目的を損なわない範囲で充填剤(ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、天然繊維、有機繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、セラミックスファイバー、セラミックビーズ、アスベスト、ワラストナイト、タルク、クレー、マイカ、セリサイト、ゼオライト、ベントナイト、ドロマイト、カオリン、微粉ケイ酸、長石粉、チタン酸カリウム、シラスバルーン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、酸化カルシウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、ケイ酸アルミニウム、酸化ケイ素、石膏、ノバキュライト、ドーソナイトおよび白土など)、安定剤(酸化防止剤、紫外線吸収剤等)、滑剤、離形剤、難燃剤、染料および顔料を含む着色剤、核化剤、帯電防止剤などを添加することができる。

40 【0040】本発明に対して、本発明の目的を損なわない範囲で、他の熱可塑性樹脂(例えばポリエチレン、ポリプロピレン、アクリル樹脂、ポリアミド、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリアセタール、ポリイミド、ポリエーテルイミドなど)および熱硬化性樹脂(例えばフェノール樹脂、メラミン樹脂、ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂など)および軟質熱可塑性樹脂(例えばエチレン/グリシジルメタクリレート共重合体、ポリエステルエラストマー、ポリアミドエラストマー、エチレン/プロピレンターポリマー、エチレン/ブテン-1共重合体など)などの少なくとも1種以上をさらに含有することができる。

50 【0041】本発明の組成物の製造方法は、特に限定されるものではないが、例えば(A) ポリ乳酸、(B) グ

ルタル酸無水物単位含有共重合体および必要に応じてその他の添加剤を予めブレンドした後、融点以上において、一軸または二軸押出機で、均一に熔融混練する方法や溶液中で混合した後に溶媒を除く方法などが好ましく用いられる。

【0042】本発明のポリ乳酸含有樹脂組成物は、射出成形や押出成形などの方法によって、各種成形品に加工し利用することができる。成形品としては、射出成形品、押出成形品、ブロー成形品、フィルム、繊維、シートなどとして利用でき、フィルムとしては、未延伸、一軸延伸、二軸延伸などの各種フィルムとして、繊維としては、未延伸糸、延伸糸など各種繊維として利用することができる。また、これらの物品は、電気・電子部品、建築部材、自動車部品、日用品など各種用途に利用することができる。

【0043】

【実施例】以下、実施例により本発明の構成、効果をさらに詳細に説明する。ここで、実施例中の部数は、重量部を示す。

(1) ガラス転移温度 (T_g) 測定

示差走査型熱量計 (Perkin Elmer 社製 DSC-7) により測定した。測定条件は、試料 10 mg、窒素雰囲気下中、昇温速度 20℃/分である。

(2) 貯蔵弾性率 (E') 測定

動的粘弾性動的粘弾性測定装置 (東洋ボールドウィン社製 レオバイブロン DDV-II-EA) により測定した。測定条件は、チャック間 30 mm の引張りモード用セルに試験片を装着した後、昇温速度 2℃/分、周波数 3.

メタクリル酸

メタクリル酸メチル

スチレン

t-ブチルメタクリレート

2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル

15 分かけて反応温度を 65℃まで昇温したのち、50 分かけて 100℃まで昇温した。以降、通常の方法に従い、反応系の冷却、ポリマーの分離、洗浄、乾燥を行ない、ビーズ状のビニル系共重合体 (原重合体) を得た。ガスクロマトグラフィーによる残存モノマーの測定結果、残存モノマーはメタクリル酸 0.7 重量部、メタクリル酸メチル 0.9 重量部、スチレンは 0 重量部 (未検出) であった。

【0047】このビーズ状ビニル系共重合体を、スクリュウ径 30 mm、L/D が 25 のベント付き同方向回転二軸押出機 (池貝鉄工製 PCM-30) のホッパー口より供給して、樹脂温度 250℃、スクリュウ回転数 1000 rpm で熔融押出し、ペレット状のグルタル酸無水物単位を含有する共重合体 (B-1) を得た。得られた

(B-1) について、DSC によるガラス転位温度 (T_g) を測定した結果、140℃であった。¹H-NMR スペクトルを測定し、スペクトルの帰属を、0~0.8

5 Hz に設定し、30、60、90 および 120℃における貯蔵弾性率 (E') の値を求めた。試験片の成形は、プレス成形機を用い、200℃で 5 分間加圧後、30℃のプレス成形機を用いて 2 分間冷却し、厚み約 0.05 mm のプレスフィルムを作製し、これを 40 mm × 2 mm の短冊状に切り出し試験片とした。

【0044】[参考例 1] (A) ポリ乳酸

(A-1) L-ラクチド 50 部を攪拌装置のついた反応容器中で、窒素雰囲気下、120℃で均一に溶解させた後、温度を 140℃にし、オクチル酸錫 0.05 部を加えた後、1 時間重合反応させた。重合反応終了後、反応物をクロロホルムに溶解させ、メタノール (クロロホルムの 10 倍量) 中で攪拌しながら沈殿させ、モノマーを完全に除去して、ポリ-L-乳酸 (A-1) を得た。得られた (A-1) について、DSC によるガラス転移温度 (T_g) を測定した結果、59℃であった。

【0045】[参考例 2] (B) グルタル酸無水物単位を含有する共重合体

(B-1) 容量が 20 リットルで、バッフルおよびファウドラ型攪拌翼を備えたステンレス製オートクレーブに、メタクリル酸メチル/アクリルアミド共重合体 (特公昭 45-24151 号公報記載) 0.05 部をイオン交換水 165 部に溶解した溶液を 400 rpm で攪拌し、系内を窒素ガスで置換した。次に、下記混合物を反応系を攪拌しながら添加し、60℃に昇温し懸濁重合を開始した。

【0046】

10 重量部

62 重量部

18 重量部

0.3 重量部

0.4 重量部

ppm のピークがメタクリル酸、メタクリル酸メチルおよびグルタル酸無水物環化化合物の α-メチル基の水素、0.8~1.6 ppm のピークはポリマー主鎖のメチレン基の水素、2.4 ppm のピークはスチレンの α-水素、3.0 ppm のピークはメタクリル酸メチルのカルボン酸エステル (-COOCH₃) の水素、6.7 ppm のピークはスチレンのベンゼン環の水素、11.9 ppm のピークはメタクリル酸のカルボン酸の水素とした。スペクトルの積分比から各共重合単位の組成を計算した結果、下記のとおりであった。

【0048】メタクリル酸単位: 0.5 重量%

メタクリル酸メチル単位: 67.5 重量%

グルタル酸無水物単位: 15.0 重量%

スチレン単位: 17.0 重量%

(B-2) (B-1) と同様の方法で、モノマー組成をメタクリル酸 50 重量部、メタクリル酸メチル 50 重量部に変更してビーズ状のビニル系重合体を得た。この重

合体中の残存モノマーはメタクリル酸 0.7 重量部、メタクリル酸メチル 0.7 重量部であった。このビニル系共重合体を同様の方法で溶融混練し、ペレット状のグルタル酸無水物単位を含有する共重合体 (B-2) を得た。この (B-2) の Tg は 173℃ であった。また、¹H-NMR スペクトルの積分比より算出した、各共重合単位の組成は下記のとおりであった。

【0049】メタクリル酸単位：2.0 重量%

メタクリル酸メチル単位：51.5 重量%

グルタル酸無水物単位：46.5 重量%

(B-3) 上記の (B-2) を再度、スクリュウ径 30 mm、L/D が 25 のペント付き同方向回転二軸押出機 (池貝鉄工製 PCM-30) のホッパー口より供給して、樹脂温度 250℃、スクリュウ回転数 100 rpm で溶融押出し、ペレット状のグルタル酸無水物単位を含有する共重合体 (B-3) を得た。この (B-3) の Tg は 176℃ であった。また、¹H-NMR スペクトルの

【表1】

	A	BまたはC	混合比 A/(BまたはC)	Tg(°C)	E' (×10 ⁴ Pa)			
					30°C	60°C	90°C	120°C
実施例1	A-1	B-1	70/30	81	190	87		
実施例2	A-1	B-2	70/30	103	190	140	80	2
実施例3	A-1	B-3	70/30	105	190	140	80	3
実施例4	A-1	B-3	50/50	125	200	150	120	27
比較例1	A-1	—	100/0	59	190	7		
比較例2	A-1	C-1	70/30	70	180	52		

A-1: ポリ-L-乳酸

B-1~B-3: グルタル酸無水物単位含有共重合体

C-1: ポリメタクリル酸メチル

Tg: ガラス転移温度

E': 貯蔵弾性率

【0054】表1の実施例、比較例より以下のことが明らかである。

【0055】実施例1~4と比較例1との比較から、ポリ乳酸にグルタル酸無水物単位含有共重合体を混合することにより、単一のガラス転移温度を示す相溶性配合物が得られ、その相溶性配合物がポリ乳酸単独よりも耐熱性に優れる材料となったことが分かる。

【0056】さらに実施例1~3と比較例2との比較から、ポリ乳酸にグルタル酸無水物単位含有共重合体を混合することにより、ポリ乳酸にポリメタクリル酸を混合した相溶性配合物よりも耐熱性に優れる材料となったこ

積分比より算出した、各共重合単位の組成は下記のとおりであった。

【0050】メタクリル酸単位：0.1 重量%

メタクリル酸メチル単位：50.0 重量%

グルタル酸無水物単位：49.9 重量%

【参考例3】ポリメタクリル酸メチル

(C-1) アルドリッチ社製 (重量平均分子量 12 万) を使用した。DSC によるガラス転移温度 (Tg) を測定した結果、105℃ であった。

10 【0051】【実施例1~4、比較例1~2】表1に示す配合割合に従った各成分を、二軸押出機を用いて、温度 210℃ で溶融押出し、ペレット状のポリ乳酸含有樹脂組成物を得た。

【0052】各試験片の物性測定結果を表1に示した。

【0053】

【表1】

とが分かる。

30 【0057】さらに実施例1と実施例2~3との比較から、よりガラス転移温度が高いグルタル酸無水物単位含有共重合体を混合することにより、より耐熱性に優れる材料となったことが分かる。

【0058】

【発明の効果】本発明によれば、電気・電子部品、建築部材、自動車部品、日用品など各種用途に好適に用いられ得る耐熱性に優れるポリ乳酸含有樹脂組成物を提供することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F071 AA04 AA33 AA43 AA86 AF52
AH03 AH07 AH12 AH19 BC07
4J002 BG00X BG04X BG05X CF18W
GC00 GL00 GN00 GQ00